

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-128973
 (43)Date of publication of application : 31.05.1991

(51)Int.CI. C09B 67/50
 C09B 47/04
 G03G 5/06
 H04N 1/29

(21)Application number : 02-192671
 (22)Date of filing : 20.07.1990

(71)Applicant : CANON INC
 (72)Inventor : INAI KAZUFUMI
 TAKAI HIDEYUKI
 MIYAZAKI HAJIME
 YAMAZAKI ITARU

(30)Priority

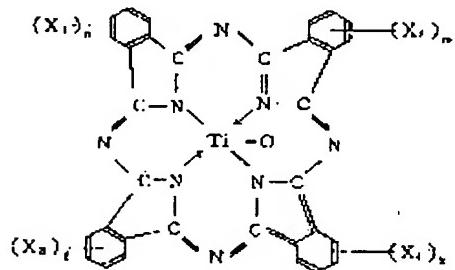
Priority number : 01189200 Priority date : 21.07.1989 Priority country : JP

(54) OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE, ITS PREPARATION, AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR MADE BY USING IT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic photoreceptor improved in solvent stability and excellent in photosensitivity, etc., by forming a new crystal of form having strong peaks at four specified Bragg angles in the X-ray diffraction analysis by using CuK α rays.

CONSTITUTION: TiCl₄ (i) is reacted with reacted with orthophthalodinitrile (ii) in α -chloronaphthalene (iii) to give dichloro-titanium phthalocyanine. This compound is washed with a solvent such as component (iii), then with a solvent such as methanol, and is hydrolyzed in hot water to give a mixture of various crystal forms of oxytitanium phthalocyanine. This mixture is treated by the acid pasting method to give a noncrystalline oxytitanium phthalocyanine. This noncrystalline compound is treated with methanol and then subjected to milling with a solvent selected from an ether solvent, a monoterpenic hydrocarbon solvent, and a liquid paraffin, thus giving a crystalline oxytitanium phthalocyanine of the formula (wherein X₁ to X₄ are each Cl or Br; (k), (l), (m), and (n) are each 0 to 4) having string peaks at Bragg angles ($20 \pm 2^\circ$) of 9.0°, 14.2°, 23.9°, and 27.1° in the X-ray diffraction analysis by using CuK α rays.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

文庫 A 7

(3)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-128973

⑬ Int.Cl.³C 09 B 67/50
47/04
G 03 G 5/06
H 04 N 1/29

識別記号

Z
371

府内整理番号

7433-4H
7537-4H
6906-2H
9068-5C

⑭ 公開 平成3年(1991)5月31日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全20頁)

⑮ 発明の名称 オキシチタニウムフタロシアニン、その製造方法およびそれを用いた電子写真感光体

⑯ 特願 平2-192671

⑰ 出願 平2(1990)7月20日

優先権主張 ⑧平1(1989)7月21日⑨日本(JP)⑩特願 平1-189200

⑪ 発明者	井内一史	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑪ 発明者	高井秀幸	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑪ 発明者	宮崎元	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑪ 発明者	山崎至	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑫ 出願人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑬ 代理人	弁理士 丸島儀一	外1名	

明細書

1. 発明の名称

オキシチタニウムフタロシアニン、その製造方法およびそれを用いた電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

(1) CuK_αのX線回折におけるプラツグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $9.0^\circ, 14.2^\circ, 23.9^\circ$ および 27.1° に強いピークを有する新規な結晶形のオキシチタニウムフタロシアニン。

(2) 非晶質オキシチタニウムフタロシアニンをメタノール処理し、さらにエーテル系溶剤、モノテルペン系炭化水素溶剤および流動パラフィンからなる群より選ばれた溶剤でミリング処理を行うことを特徴とするCuK_αのX線回折におけるプラツグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $9.0^\circ, 14.2^\circ, 23.9^\circ$ および 27.1° に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンの製造方法。

(3) 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層はCuK_αのX線回折にお

けるプラツグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $9.0^\circ, 14.2^\circ, 23.9^\circ$ および 27.1° に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体。

(4) 帯電手段、現像手段およびクリーニング手段の少なくともひとつを、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体であって、感光層はCuK_αのX線回折におけるプラツグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $9.0^\circ, 14.2^\circ, 23.9^\circ$ および 27.1° に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを含有する電子写真感光体とともに一体に支持してユニットを形成し、装置本体に着脱自在のユニットであることを特徴とする装置ユニット。

(5) 電子写真感光体、静電潜像形成手段、形成した静電潜像を現像する手段および現像した像を転写材に転写する手段を有する電子写真装置において、電子写真感光体が導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体であって、感光層はCuK_αのX線回折におけるプラツグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$

(4)

が 9.0° , 14.2° , 23.9° および 27.1° に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを含有する電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置。

(6) 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体であって、感光層は CuK α の X 線回折におけるプラツグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 9.0° , 14.2° , 23.9° および 27.1° に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを含有する電子写真感光体を有する電子写真装置およびリモート端末からの画像情報を受信する受信手段を有することを特徴とするファクシミリ。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、新規な結晶性を有するオキシチタニウムフタロシアニン、その製造方法およびそれを用いた電子写真感光体に関する。

【従来の技術】

従来、フタロシアニン系顔料は着色用途の他、電子写真感光体、太陽電池、センサーなどに用いられ

3

などについての研究が多くなされている。

このうち多くのフタロシアニン化合物では様々な結晶形の存在が知られており、例えば無金属フタロシアニンでは α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ε 型、 χ 型などがあり、銅フタロシアニンでは α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ε 型、 χ 型などが一般に知られている。

また、これらの結晶形の違いが電子写真特性（感度、耐久時の電位安定性等）及び塗料化した場合の塗料特性にも大きな影響を与えることも一般に知られている。

特に長波長の光に対して高感度を有するオキシチタニウムフタロシアニンに関しても無金属フタロシアニンや銅フタロシアニンなどと同様に多くの結晶形が知られている。例えば、特開昭59-49544号公報 (USP4,444,861)、特開昭59-166959号公報、特開昭61-239248号公報 (USP4,728,592)、特開昭62-67094号公報 (USP4,664,997)、特開昭63-366号公報、特開昭63-116158号公報、特開昭63-198067号公報および特開昭

特開平3-128973(2)

れる電子材料として注目され、検討されている。

また、近年、端末用プリンターとして従来のインパクト型のプリンターにかわり、電子写真技術を応用したノンインパクト型のプリンターが広く普及してきている。これらは主としてレーザー光を光源とするレーザービームプリンターであり、その光源としては、コスト、装置の大きさ等の点から半導体レーザーが用いられる。

現在、主として用いられている半導体レーザーはその発振波長が $790 \pm 20 \text{ nm}$ と長波長のため、これらの長波長の光に十分な感度を有する電子写真感光体の開発が進められてきた。

電子写真感光体での感度は電荷発生材料の種類によって変わるものであり、長波長光に対して感度を有する電荷発生材料として、近年アルミニクロロフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、オキシバナジルフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニンなどの金属フタロシアニンあるいは無金属フタロシアニン

4

64-17066号公報に各々結晶形の異なるオキシチタニウムフタロシアニンが報告されている。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明の目的は、新規な結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンおよびその製造方法を提供することにある。

また、本発明の目的は、溶剤安定性に優れた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンおよびその製造方法を提供することにある。

また、本発明の目的は、長波長の光線に対して極めて高い光感度を有する電子写真感光体を提供することにある。

また、本発明の目的は、繰り返し耐久を行った場合に、電位の安定性が極めて良く、良好な画像を保持する電子写真感光体を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、可視光線を長時間照射した場合でも光に対するメモリーのない電子写真感光体を提供することにある。

【問題点を解決するための手段】

本発明者らはオキシチタニウムフタロシアニン

5

—752—

6

(5)

について研究の結果、X線回折スペクトルが従来公知のいずれのものとも異なる新規な結晶形を見い出し、さらにこの結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを用いた電子写真感光体が優れた電子写真特性を示すことを見い出した。

すなわち、本発明は、CuK α のX線回折におけるプラツグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $9.0^\circ, 14.2^\circ, 23.9^\circ$ および 27.1° に強いピークを有する新規な結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンである。

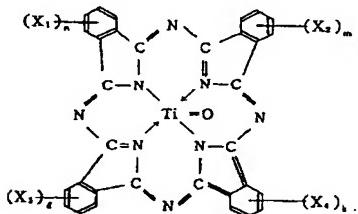
また、本発明は、非晶質オキシチタニウムフタロシアニンをメタノール処理し、さらにエーテル系溶剤、モノテルペン系炭化水素溶剤および流動パラフィンからなる群より選ばれた溶剤でミリング処理を行うことを特徴とする CuK α の X 線回折におけるプラツグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $9.0^\circ, 14.2^\circ, 23.9^\circ$ および 27.1° に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンの製造方法である。

また、本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層は CuK α の

7

製造時における条件の相違によってまた測定条件等によって僅かではあるが異なり、例えば各ピークの先端部はスプリットする場合もありうる。第1図の場合には、 8.9° のピークの山は 9.4° 付近に、また 14.2° のピークの山は 14.1° 付近に別のスプリットしたピークが見られる。

ここでオキシチタニウムフタロシアニンの構造は



で表わされる。

ただし、 X_1, X_2, X_3, X_4 は Cl または Br を表わし n, m, l, k は 0 ~ 4 の整数である。

本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンの製造方法の例を挙げる。

まず、四塩化チタンとオルトフタロジニトリル

特開平3-128973(3)

X線回折におけるプラツグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $9.0^\circ, 14.2^\circ, 23.9^\circ$ および 27.1° に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明におけるオキシチタニウムフタロシアニンの X 線回折パターンは、第1図、第2図および第3図に示すようにプラツグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の $9.0^\circ, 14.2^\circ, 23.9^\circ$ および 27.1° の位置に強いピークを示す。上記ピークはピーク強度の強い上位 4 点をとったものであり、主要なピークとなっている。

第1図、第2図および第3図の X 線回折図において特徴的なことは、上記 4 点のピークのうち、 27.1° のピークが 1 番強く、 9.0° のピークが 2 番目に強い。また、上記 4 点より弱いピークが 13.3° および 17.9° の位置にある。また $10.5^\circ \sim 13.0^\circ, 14.8^\circ \sim 17.4^\circ$ および $18.2^\circ \sim 23.2^\circ$ の範囲には明瞭なピークは見られない。

なお、本発明において X 線回折のピーク形状は、

8

を α -クロロナフタレン中で反応させ、ジクロロチタニウムフタロシアニンを得る。これを α -クロロナフタレン、トリクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶剤で洗浄し、次いでメタノール、エタノール等の溶剤で洗浄したのち、热水により加水分解してオキシチタニウムフタロシアニン結晶を得る。こうして得られた結晶は種々の結晶形の混合物であることが多い。本発明では、この混合物をアシッドペーシティング法により処理して非晶質のオキシチタニウムフタロシアニンに一端交換しておく。

得られた非晶質オキシチタニウムフタロシアニンに室温、加熱あるいは煮沸下で 30 分以上、好ましくは 1 時間以上のメタノール処理を施したのち、減圧乾燥し、さらに n-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、iso-ブチルエーテル、sec-ブチルエーテル、n-アミルエーテル、n-ブチルメチルエーテル、n-ブチルエチルエーテル、エチレンギリコール n-ブチルエーテル等のエーテル系溶

(6)

剤またはテルビノレン、ビネン等のモノテルベン系炭化水素溶剤や流動パラフィンなどの溶剤を分散として用いて5時間以上、好ましくは10時間以上のミリング処理を行うことによって本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンが得られる。

なお、ここでメタノール処理とは、例えばメタノール中におけるオキシチタニウムフタロシアニンの懸濁搅拌処理をいう。また、ミリング処理とは、例えばガラスピース、スチールピース、アルミニナボール等の分散メディアとともにサンドミル、ボールミル等のミリング装置を用いて行う処理をいう。

このようにして得られる前記オキシチタニウムフタロシアニン結晶は、例えば光導電体としての機能に優れ、電子写真感光体、太陽電池、センサ、スイッチング素子等の電子材料などに適用することができる。

以下、本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を電子写真感光体における電荷発生材料と

11

る。

下引層の材料としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ポリアミド、ニカワ、ゼラチンなどが用いられる。

これらは適当な溶剤に溶解して導電性支持体上に塗布される。その膜厚は0.2~3.0μmである。

第4図に示すような単一層からなる感光層を形成する場合、本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の電荷発生材料と電荷輸送材料を適当なバインダー樹脂溶液中に混合し塗布乾燥することにより得られる。

第5図に示すような積層構造から成る感光層の電荷発生層の形成方法としては本発明のオキシチタニウムフタロシアニン電荷発生材料を適当なバインダー樹脂溶液とともに分散し塗布・乾燥する方法が挙げられるが、蒸着することによって層形成することもできる。

ここで用いられるバインダー樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリビ

特開平3-128973(4)

して適用する場合の例を説明する。

まず、電子写真感光体の代表的な層構成を第4図および第5図に示す。

第4図は感光層1が単一層からなり、感光層1が電荷発生材料2と電荷輸送材料(不図示)を同時に含有している例を示す。

なお、3は導電性支持体である。

第5図は感光層1が電荷発生材料2を含有する電荷発生層4と、電荷輸送材料(不図示)を含有する電荷輸送層5の積層構造である例を示す。

なお、第5図の電荷発生層4と電荷輸送層5の積層関係は逆であっても良い。

電子写真感光体を製造する場合、導電性支持体3としては導電性を有するものであれば良く、アルミニウム、ステンレスなどの金属、あるいは導電層を設けた金属、プラスチック、紙などがあげられ、形状としては円筒状又はフィルム状等があげられる。

また、導電性支持体3と感光層1の間にはバリヤー機能と接着機能を持つ下引層を設けることもでき

12

ニルカルバゾール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、塩化ビニリデン・アクリロニトリル共重合体樹脂などが主として用いられる。

電荷輸送層は主として電荷輸送材料とバインダーア樹脂とを溶剤中に溶解させた塗料を塗工乾燥して形成する。

用いられる電荷輸送材料としては各種のトリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、ビラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリルメタン系化合物などが挙げられる。

また、バインダー樹脂としては上述したものを利用することができます。

これらの感光層の塗布方法としては、ディッピング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法などを用いる。

特開平3-128973(5)

ことができる。

感光層が單一層の場合、膜厚は $5\sim40\mu\text{m}$ 、好みしくは $10\sim30\mu\text{m}$ が適当である。

また感光層が複層構造の場合、電荷発生層の膜厚は $0.01\sim10\mu\text{m}$ 、好みしくは $0.05\sim5\mu\text{m}$ の範囲であり、電荷輸送層の膜厚は $5\sim40\mu\text{m}$ 、好みしくは $10\sim30\mu\text{m}$ の範囲である。

更にこれらの感光層を外部の衝撃から保護するために感光層の表面に薄い保護層を設けても良い。

なお本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を電荷発生材料として用いる場合、その目的に応じて他の電荷発生材料と混合して用いることも可能である。

本発明の電子写真感光体は、レーザービームプリンター、LEDプリンター、CRTプリンターなどのプリンターのみならず、通常の電子写真複写機やその他電子写真応用分野に広く適用することができる。

第20図に本発明の電子写真感光体を用いた一般的な転写式電子写真装置の概略構成例を示す。

15

像形成に使用される。

感光体1の均一帶電手段2としてはコロナ帶電装置が一般に広く使用されている。また転写装置5もコロナ転写手段が一般に広く使用されている。電子写真装置として、上述の感光体や現像手段、クリーニング手段などの構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して着脱自在に構成しても良い。例えば、帶電手段、現像手段およびクリーニング手段の少なくとも1つを感光体とともに一体に支持してユニットを形成し、装置本体に着脱自在の單一ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着脱自在の構成にしても良い。このとき、上記の装置ユニットのほうに帶電手段および/または現像手段を伴って構成しても良い。

光像露光しは、電子写真装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは原稿を読み取る信号化し、この信号によりレーザービームの走査、LEDアレイの

図において、1は像保持体としてのドラム型感光体であり、軸1aを中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。該感光体1はその回転過程で帯電手段2によりその周面に正または負の所定電位の均一帶電を受け、次いで露光部3にて不図示の像露光手段により光像露光し（スリット露光・レーザービーム走査露光など）を受ける。これにより感光体周面に露光像に対応した静电潜像が順次形成されていく。

その静电潜像はついで現像手段4でトナー現像され、そのトナー現像像が転写手段5により不図示の給紙部から感光体1と転写手段5との間に感光体1の回転と同期取りされて急送された転写材Pの面に樹に転写されていく。

像転写を受けた転写材Pは感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けて複写物（コピー）として機外へプリントアウトされる。

像転写後の感光体1の表面はクリーニング手段6にて転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段7により除電処理されて繰り返して

16

駆動、または液晶シャッターレイの駆動などにより行われる。

ファクシミリのプリンターとして使用する場合には、光像露光しは受信データをプリントするための露光になる。第21図はこの場合の一例をプロツク図で示したものである。

コントローラ11は画像読取部10とプリンター19を制御する。コントローラー11の全体はCPU17により制御されている。画像読取部からの読み取りデータは、送信回路13を通して相手局に送信される。相手局から受けたデータは受信回路12を通してプリンター19に送られる。画像メモリには所定の画像データが記憶される。プリンタコントローラ18はプリンター19を制御している。14は電話である。

回線15から受信された画像（回線を介して接続されたリモート端末からの画像情報）は、受信回路12で復調された後、CPU17は画像情報の復号処理を行い、順次画像メモリ16に格納される。そして、少なくとも1ページの画像がメモリ16に格

納されると、そのページの画像記録を行う。CPU17は、メモリ16より1ページの画像情報を読み出しプリントコントローラ18に復号化された1ページの画像情報を送出する。プリントコントローラ18は、CPU17からの1ページの画像情報を受取るとそのページの画像情報記録を行なうべく、プリンタ19を制御する。

尚、CPU17は、プリンタ19による記録中に、次のページの受信を行っている。

以上の様に、画像の受信と記録が行われる。

(以下余白)

特開平3-128973(6)

次に本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の製造例を示す。

〔製造例1〕

ダーコロルナフタレン100g中、o-フタロジニトリル5.0g、四塩化チタン2.0gを200°Cにて3時間加熱攪拌したのち、50°Cまで冷却して析出した結晶を離別、ジクロロチタニウムフタロシアニンのペーストを得た。次にこれを100°Cに加熱したN,N'-ジメチルホルムアミド100mLで搅拌下洗浄、次いで60°Cのメタノール100mLで2回洗浄を繰り返し、離別した。更に、この得られたペーストを脱イオン水100mL中80°Cで1時間搅拌、離別して青色のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を得た。収量4.3g。

この化合物の元素分析値は以下の通りであった。

元素分析値 (C₂₂H₁₆N₄O₂Ti)

	C	H	N	Cl
計算値(%)	66.68	2.80	19.44	0.00
実測値(%)	66.50	2.99	19.42	0.47

次にこの結晶を濃硫酸150gに溶解させ、20°Cの脱イオン水1500mL中に搅拌下で滴下して再析出させて滤過し十分に水洗した後、非晶質のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。この非晶質オキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を第6図に示す。このようにして得られた非晶質のオキシチタニウムフタロシアニン4.0gをメタノール100mL中室温(22°C)下、8時間懸濁搅拌処理し、離別、減圧乾燥して低結晶性のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。このX線回折図を第7図に示す。次に、このオキシチタニウムフタロシアニン2.0gにローブテルエーテル40mLを加え、1mmφのガラスビーズと共にミリング処理を室温(22°C)下20時間行った。

この分散液より固形分を取り出し、メタノール、次いで水で十分に洗浄、乾燥して本発明の新規な結晶のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。収量1.8g。このオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を第1図に示す。また、この結晶のKBrペレットを作成し、赤外吸収スペクトルを測定し

た結果を第8図に示す。また、この結晶をローブテルエーテル中に分散した分散液で測定したUV吸収スペクトルの結果を第9図に示す。

〔製造例2〕

製造例1と同様の方法で得られたメタノール処理したオキシチタニウムフタロシアニン2.0gにビネン50mLを加え、1mmφのガラスビーズと共にミリング処理を室温(22°C)下、20時間行った。この分散液より固形分を取り出し、メタノール、次いで水で十分に洗浄、乾燥して本発明の新規なオキシチタニウムフタロシアニンを得た。収量1.8g。このオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を第3図に示す。

〔製造例3〕

製造例1と同様の方法で得られた非晶質のオキシチタニウムフタロシアニン4.0gにメタノール100mLを加え、懸濁搅拌下、30時間煮沸処理した後、滤過、減圧乾燥し、オキシチタニウムフタロシアニン結晶を得た。収量3.6g。このオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を第10図に示す。

(9)

次に、このオキシチタニウムフタロシアニン 2.0 g にエチレングリコール n-ブチルエーテル 60 ml を加え、1 mm φ のガラスビーズと共にミリング処理を室温 (22°C) 下 15 時間行った。この分散液より固形分を取り出し、メタノール、次いで水で十分に洗浄、乾燥して本発明の新規なオキシチタニウムフタロシアニンを得た。収量 1.8 g。このオキシチタニウムフタロシアニンの X 線回折図を第 3 図に示す。

〔比較製造例 1〕

特開昭 61-239248 号公報 (USP 4,728,592) に開示されている製造例に従って、いわゆる α 型とよばれている結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。

この X 線回折図を第 11 図に示す。

〔比較製造例 2〕

特開昭 62-67094 号公報 (USP 4,664,997) に開示されている製造例に従って、いわゆる A 型とよばれている結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。

23

スキャツタリングスリット : 0.5 deg.

レシーピングスリット : 0.3 mm

湾曲モノクロメーター使用

以下、本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを電子写真感光体に適用した場合の実施例を示す。なお、部は重量部を示す。

〔実施例 1〕

10% の酸化アンチモンを含有する酸化ズスで被覆した酸化チタン粉体 50 部、レゾール型フェノール樹脂 25 部、メチルセロソルブ 20 部、メタノール 5 部およびシリコーンオイル (ポリジメチルシリカサンポリオキシアルキレン共重合体、平均分子量 3000) 0.002 部を ϕ 1 mm ガラスビーズを用いたサンドミル装置で 2 時間分散して導電層用塗料を開発した。

アルミニウムシリンダー (ϕ 30 mm × 260 mm) 上に、上記塗料を浸漬塗布し、140°C で 30 分間乾燥させ、膜厚 20 μ m の導電層を形成した。

この上に 6-66-610-12 四元系ポリアミド共重合体樹脂 5 部をメタノール 70 部とブタノール 25

特開平 3-128973(7)

この X 線回折図を第 12 図に示す。

〔比較製造例 3〕

特開昭 64-17066 号公報に開示されている製造例に従って、特開昭 64-17066 号公報と同じ結晶形を持つオキシチタニウムフタロシアニンを得た。

この X 線回折図を第 13 図に示す。

なお、本発明における X 線回折図の測定は Cu K α 線を用いて次の条件により行った。

使用測定機：理学電器製 X 線回折装置

RAD-A システム

X 線管球 : Cu

管電圧 : 50 kV

管電流 : 40 mA

スキャン方法 : 20/θ スキャン

スキャン速度 : 2 deg./min

サンプリング間隔 : 0.020 deg.

スタート角度 (2θ) : 3 deg.

ストップ角度 (2θ) : 40 deg.

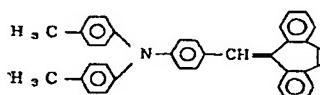
ダイバージエンススリット : 0.5 deg.

24

部の混合溶媒に溶解した溶液をディツピング法で塗布乾燥して 1 μ m 厚の下引き層を設けた。

次に、本発明の製造例 1 で得られた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニン 4 部とポリビニルブチラール樹脂 2 部をシクロヘキサン 100 部に添加し 1 mm φ のガラスビーズを用いたサンドミルで 1 時間分散し、これに 100 部のメチルエチルケトンを加えて希釈し、これを下引き層上に塗布した後、80°C で 10 分間乾燥して、膜厚 0.15 μ m の電荷発生層を形成した。

次に下記構造式



で示される電荷輸送材料 10 部とビスフェノール Z 型ポリカーボネート樹脂 10 部をモノクロルベンゼン 60 部に溶解した溶液を作成し、電荷発生層上にディツピング法により塗布した。これを 110°C の温度で 1 時間乾燥して 20 μ m 厚の電荷輸送層を形

(10)

成し電子写真感光体を製造した。

【比較例 1】

比較製造例 1 で得られた α 型のオキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【比較例 2】

比較製造例 2 で得られた A 型のオキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【比較例 3】

比較製造例 3 で得られた特開昭 64-17066 号公報と同じ結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

これらの実施例 1 及び比較例 1, 2, 3 の電子写真感光体をレーザービームプリンター（商品名：LBP-SX；キヤノン製）に設置し、暗部電位が -700 (V) になるように帶電設定し、これに波長 802 nm のレーザー光を照射して -700 (V) の電位を -150 (V) まで下げるのに必要な光量を測定し感度とし

27

暗部電位と明部電位とのコントラスト電位の変動の状態を第 15 図に示す。

第 14 図および第 15 図の結果から明らかなように、実施例 1 においては耐久後においても初期と同等の良好な画像が得られたが、比較例 1, 2, 3 においては白地部分において地カブリを起こしており、とくに比較例 3 においては著しかった。

また比較例 1, 2, 3 については地カブリを除くために濃度調節レバーにより調節したところ黒地部分の濃度が不十分となった。

次に実施例 1 及び比較例 1, 2, 3 と同じ感光体を各 1 本用意し、それぞれの感光体の一部分に 150 ルツクスの白色光を 30 分間照射した後、前記レーザービームプリンターに設置し、白色光を照射しない部分の暗部電位を -700 (V) に設定した場合の照射部分との差を測定した。結果を第 2 表に示す。

特開平 3-128973(8)

た。

その結果を第 1 表に示す。

第 1 表

試 料	感 度 ($\mu J/cm^2$)
実施例 1	0.26
比較例 1	0.71
" 2	0.75
" 3	0.42

また、製造例 2 および製造例 3 で得られた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンをそれぞれ用いて実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、感度測定を行ったところ、実施例 1 と同様に高感度特性が得られた。

次にこれら 4 種類の感光体を、暗部電位 -700 (V)、明部電位 -150 (V) に設定した状態で連続 4000 枚の通紙耐久試験を行って耐久後の暗部、明部の電位の測定及び画像の評価を行った。

通紙耐久による暗部電位変動の状態を第 14 図に、

28

第 2 表

	照射前 (V)	照射後 (V)	差 (V)
実施例 1	-700	-660	40
比較例 1	-700	-620	80
" 2	-700	-625	75
" 3	-700	-595	105

また、製造例 2 および製造例 3 で得られた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンをそれぞれ用いて実施例 1 と同様にして製造した電子写真感光体についてもこの測定を行ったところ、実施例 1 の感光体と同様に良好な光メモリー特性が得られた。

なお、第 16 図に実施例 1 の電子写真感光体において分光感度の最大値を 100 とした場合の分光感度の分布を示す。

このように、本発明の結晶形オキシチタニウムフタロシアニンを用いた電子写真感光体は 770 ~ 810 nm 付近の長波長領域において安定した高感度特性を発現するものである。

また、実施例 1 における本発明の結晶形のオキシ

(11)

特開平3-128973(9)

チタニウムフタロシアニンを分散含有した電荷発生層塗工液から1カ月後にオキシチタニウムフタロシアニンの結晶を回収してX線回折測定を行ったところ回折パターンに変化は認められず、結晶形がそのまま維持されていることを確認した。したがって、本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンは核安定性に優れていることが判明した。

更に、電子写真感光体の一部をメチルエチルケトンを満たしたビーカーの中にゆっくりと浸し、そのまま1分間放置した。次に感光体をゆっくりと引き上げ、洗ビンによりメチルエチルケトンを吹き掛け丁寧に表面を洗浄し、1時間乾燥することにより、電荷輸送層を取り除かれ、電荷発生層が一部表面に露出した電子写真感光体を得た。この感光体の電荷発生層部分をアルミニウムシリンダーごと切り取って電荷発生層のX線回折測定を下記の条件で行った。

使用測定機：マツク・サイエンス社製

全自动X線回折装置 MXP¹

31

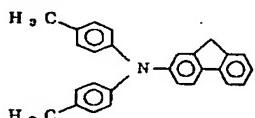
シチタニウムフタロシアニンの結晶形の特徴であるプラツグ角 $2\theta \pm 0.2$ が 9.0° , 14.2° , 23.9° および 27.1° の強いピークが確認できる。

〔実施例2〕

実施例1において、電荷発生層のバインダー樹脂としてビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂を用いたほかは実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

〔実施例3〕

電荷輸送材料として下記構造式



で示される化合物を用いた他は実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

X線管球: Cu

管電圧: 40 kV

管電流: 300 mA

X線入射角 (θ): 1 deg.

スキヤンスピード: 4 deg./min.

スキヤン方法: 2θスキヤン

サンプリング間隔: 0.020 deg.

スタート角度 (2θ): 5 deg.ストップ角度 (2θ): 35 deg.

ダイバージェンス・スリット: 0.28 mm

スキヤツタリング・スリット: 3.2 mm

レーシービング・スリット: 3.2 mm

平板モノクロメーター使用

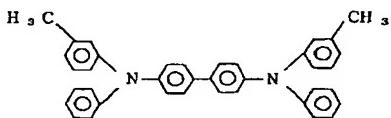
この様にして得られた電荷発生層のX線回折図を第17図に示す。

アルミニウムシリンダーのみについても同様にX線回折測定を行い(第18図)、第17図の結果から差し引いて得られた結果に対し、バックグラウンド除去を行い、更にスムージング処理を行った結果を第19図に示す。この図からも本発明のオキ

32

〔実施例4〕

電荷輸送材料として下記構造式



で示される化合物を用いた他は実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

実施例2, 3, 4について実施例1と同様にレザービームプリンターで表面電位を -700 (V) から -150 (V) に変化させるのに要する光量を測定し感度とした。その結果を第3表に示す。

第3表

試料	感度 ($\mu J/cm^2$)
実施例2	0.27
" 3	0.27
" 4	0.28

(12)

〔実施例5〕

厚さ $50\mu\text{m}$ のアルミニウムシート基体上に実施例1と同様の下引層をバーコートにより形成し、さらにこの上に実施例1と同様の電荷輸送層を $20\mu\text{m}$ 厚に形成した。

次にビスフェノールZ型ポリカーボネート5部をシクロヘキサン68部に溶解し、この溶液に製造例1で得られたX線回折パターンを示すオキシチタニウムフタロシアニン3部を混合し、サンドミルにて1時間分散を行った後、ビスフェノールZ型ポリカーボネート5部と実施例1で使用した電荷輸送材料10部を溶解し、さらにテトラヒドロフラン40部、ジクロルメタン40部を加えて希釈して分散塗料を得た。この塗料をスプレー塗布法にて電荷輸送層上に塗布して乾燥して $5\mu\text{m}$ 厚の電荷発生層を形成し、電子写真感光体を製造した。

〔比較例4〕

電荷発生材料として比較製造例1で得られたα型オキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は実施例5と同様にして電子写真感光体を製造した。

35

第4表

試 料	感 度 ($\mu\text{/cm}^2$)
実施例 5	0.42
比較例 4	0.99
" 5	1.05
" 6	0.62

〔本発明の効果〕

以上のように、本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンは新規であり、その有用性は明らかである。また、この新規な結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生材料として用いた電子写真感光体は、長波長の光線に対して極めて高い感度を示し、かつ連続使用においても帯電能の低下などの電位変動がなく、電位安定性に優れ、さらに白色光に対する光メモリー特性も良好である。

4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図および第3図は製造例で得られた

特開平3-128973(10)

〔比較例5〕

電荷発生材料として比較製造例2で得られたA型オキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は実施例5と同様にして電子写真感光体を製造した。

〔比較例6〕

電荷発生材料として比較製造例3で得られた特開昭64-17066号と結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は実施例5と同様にして電子写真感光体を製造した。

こうして得られた実施例5及び比較例4、5、6の電子写真感光体を静電試験装置(EPA-8100:川口電機製)を用いて評価した。

評価は初めに正のコロナ帯電により表面電位が700(V)となるように設定し、次にモノクロメーターにより分離した802nmの単色光により露光して表面電位が200(V)まで下がるときの光量を測定し感度とした。その結果を第4表に示す。

36

本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図、

第4図および第5図は電子写真感光体の層構成の模式的断面図、

第6図は非晶質オキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図、

第7図はメタノール処理して得られた低結晶性のオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図、

第8図は本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンの赤外吸収スペクトル図(KBr法)、

第9図は本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンのUV吸収スペクトル図、

第10図は本発明の製造例におけるメタノール処理によって得られた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図、

第11図、第12図および第13図は比較製造例で得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図、

第14図は実施例で得られた通紙耐久による暗部電位変動の状態を表わした図、

37

(13)

特開平 3-128973(11)

第15図は実施例で得られた通紙耐久によるコン
トラスト電位変動の状態を表わした図、

第16図は実施例1の電子写真感光体の分光感度
を表わした図、

第17図は実施例1の電子写真感光体の電荷発生
層のX線回折図、

第18図はアルミニウムシリンダーのX線回折図、

第19図は実施例1の電子写真感光体の電荷発生
層のX線回折の結果にバツクグラウンド除去およ
びスムージング処理を施した後のX線回折図、

第20図は本発明の電子写真感光体を用いた電子
写真装置の構成例を示す図、

第21図は本発明の電子写真感光体を用いた電子
写真装置をプリンターとして使用したファクシミ
リのブロック図である。

出願人 キヤノン株式会社



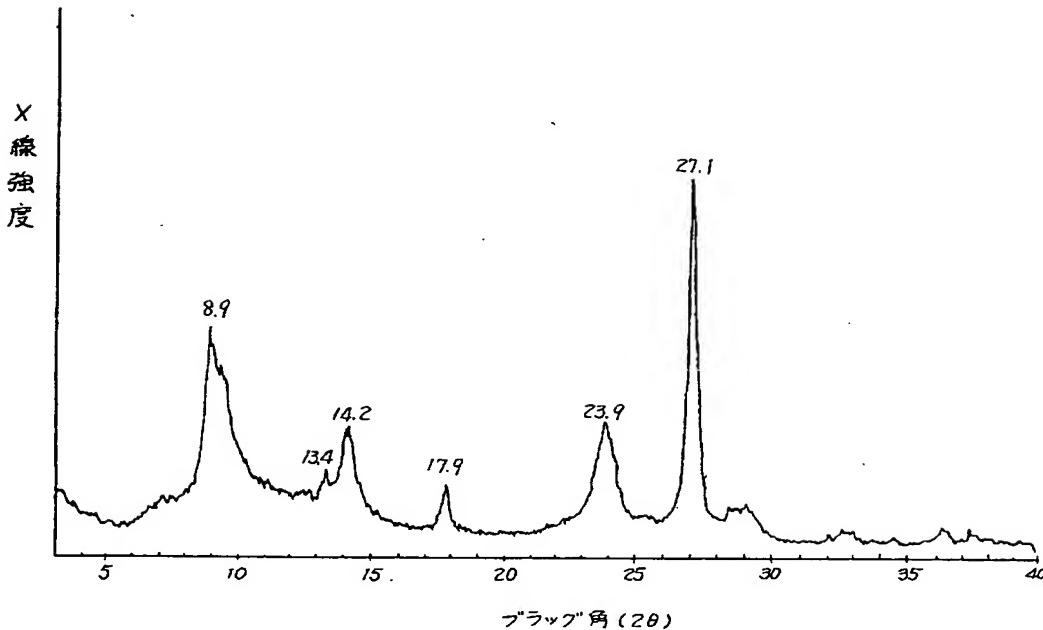
代理人 丸島儀一



西山恵三

39

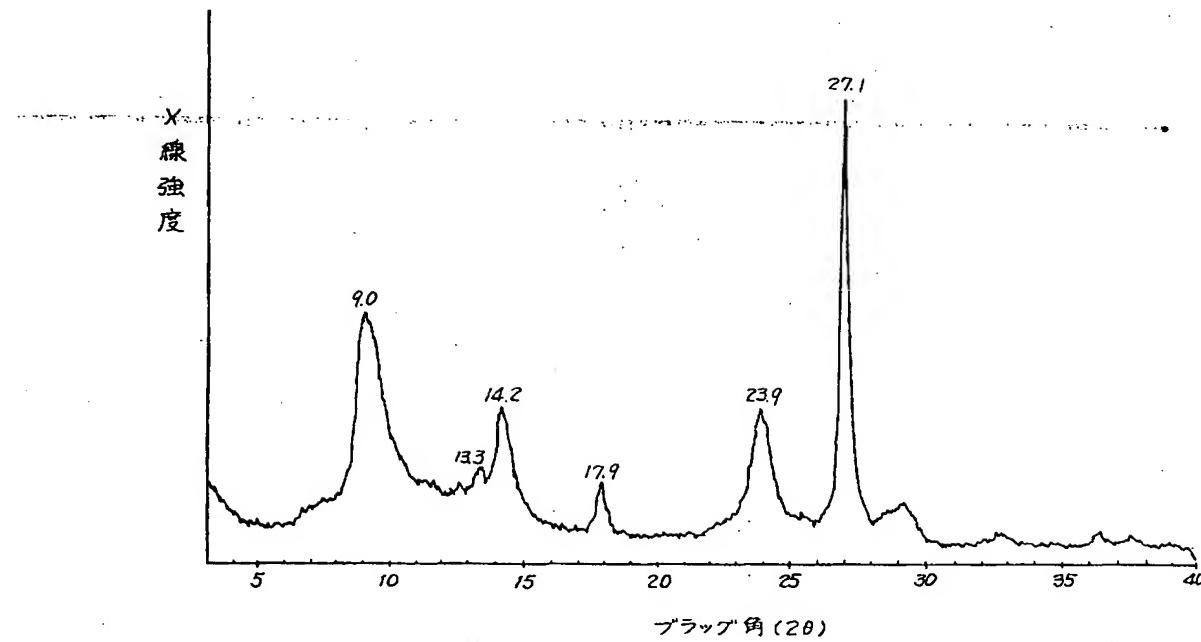
第1図



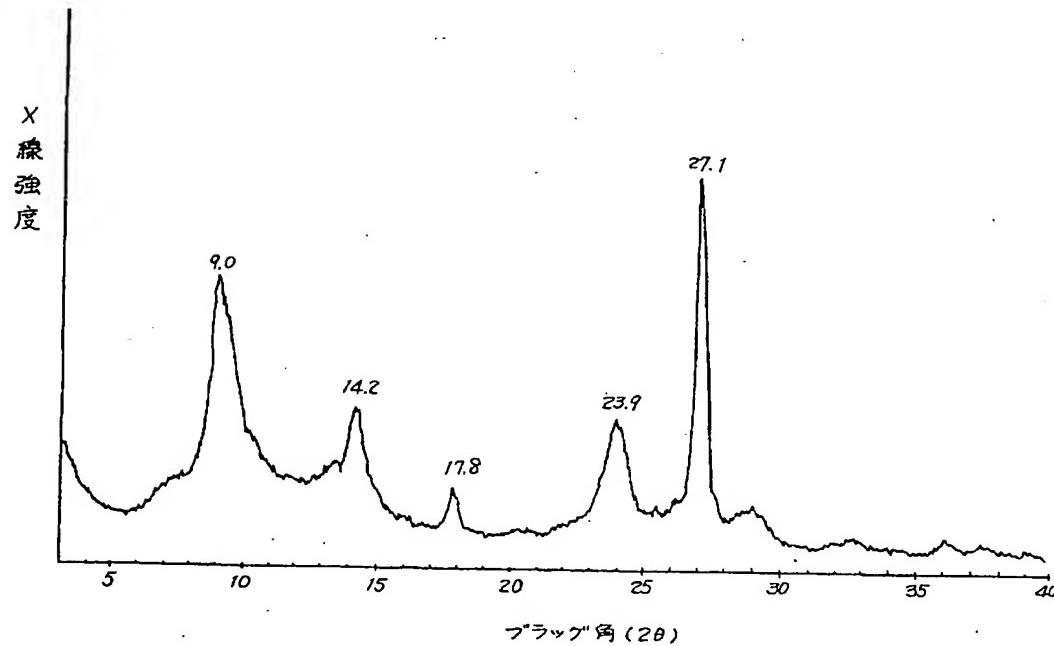
(14)

特開平 3-128973(12)

第2図



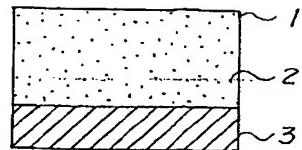
第3図



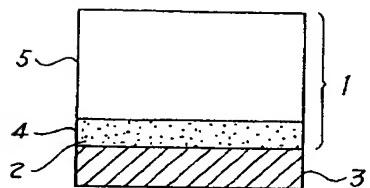
(15)

特開平 3-128973(13)

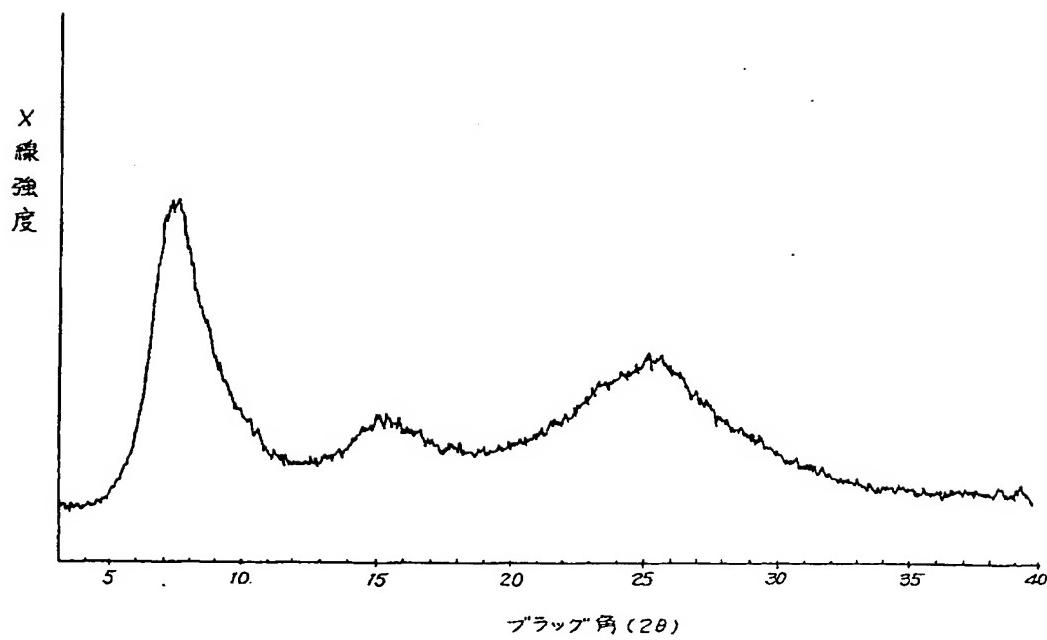
第4図



第5図



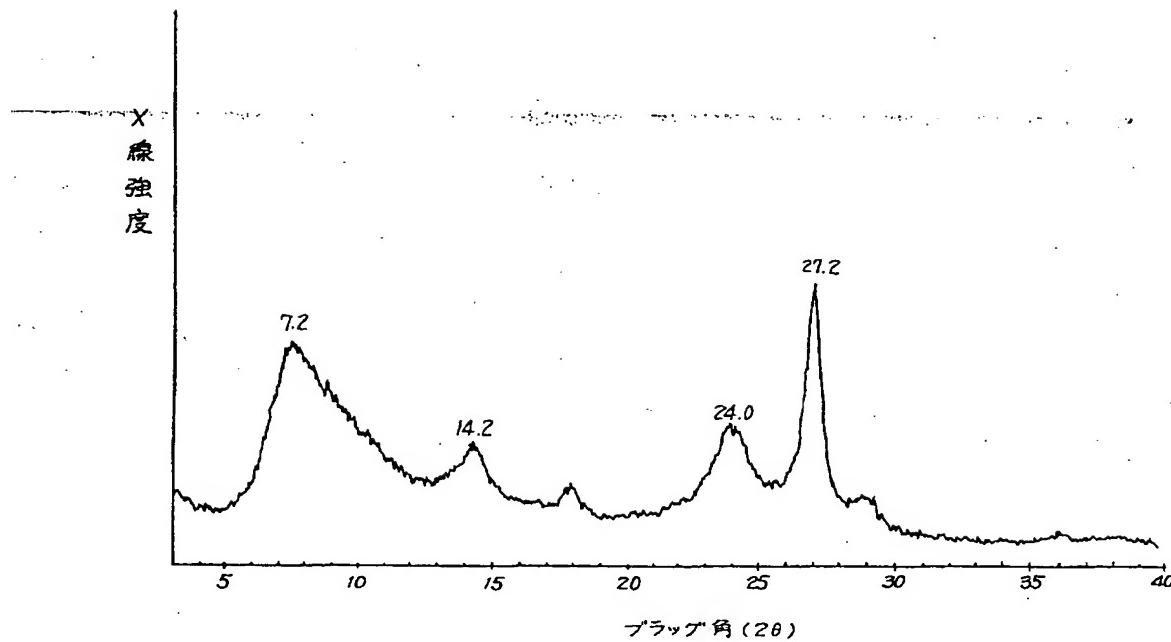
第6図



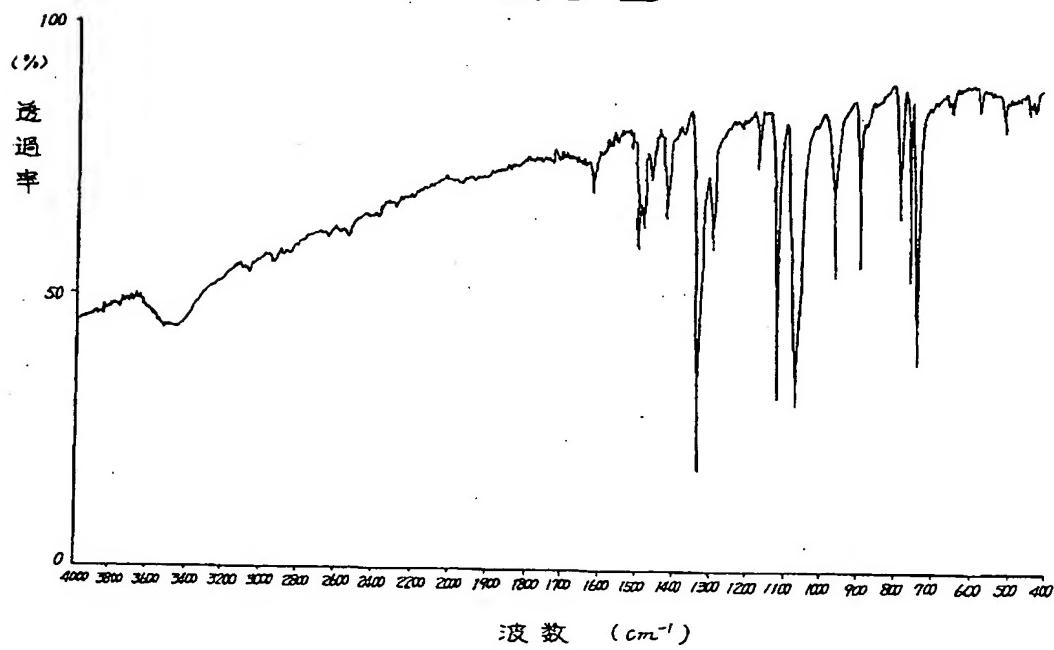
(16)

特開平 3-128973(14)

第7図



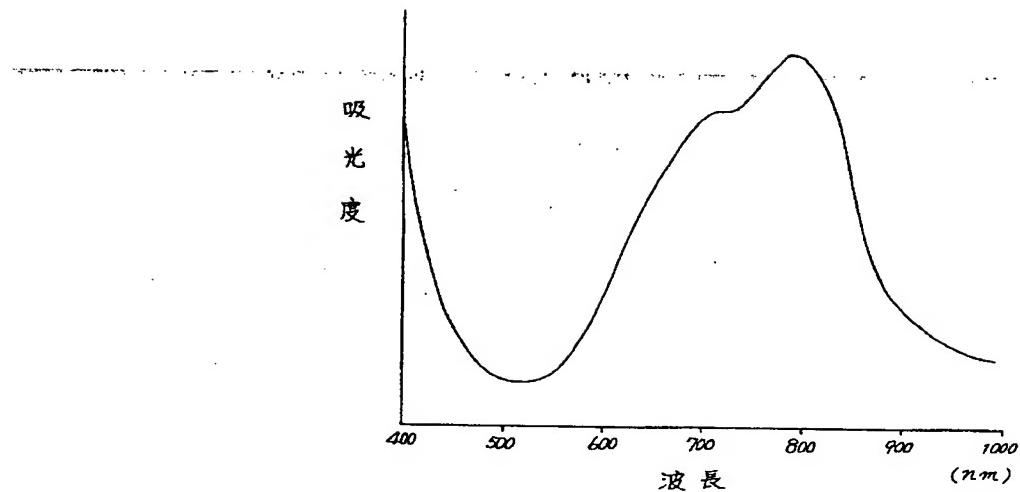
第8図



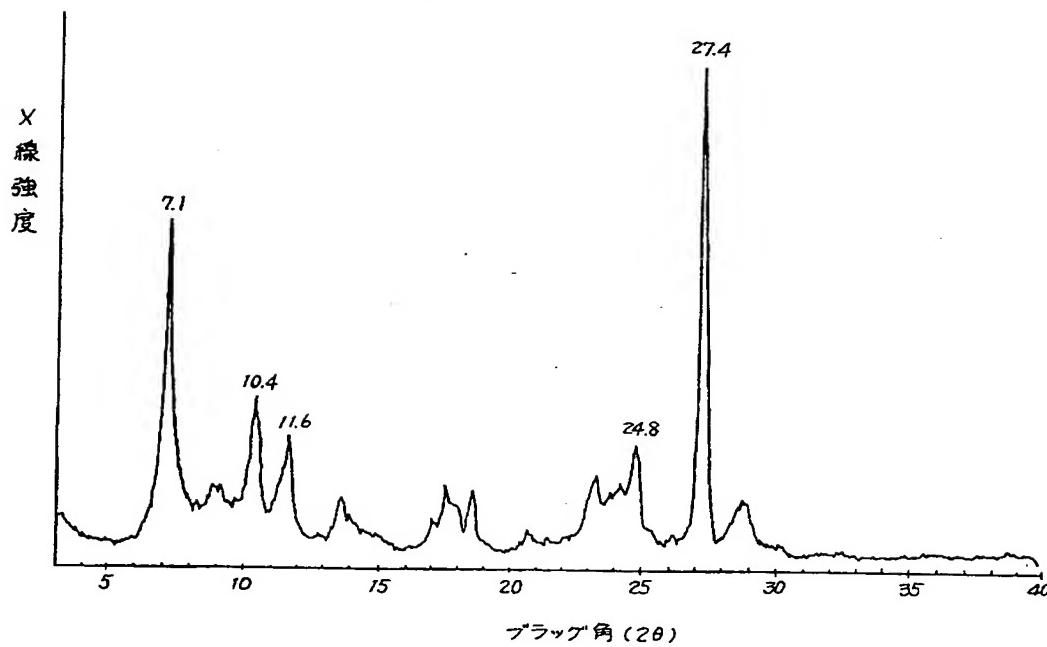
(17)

特開平 3-128973(15)

第9図



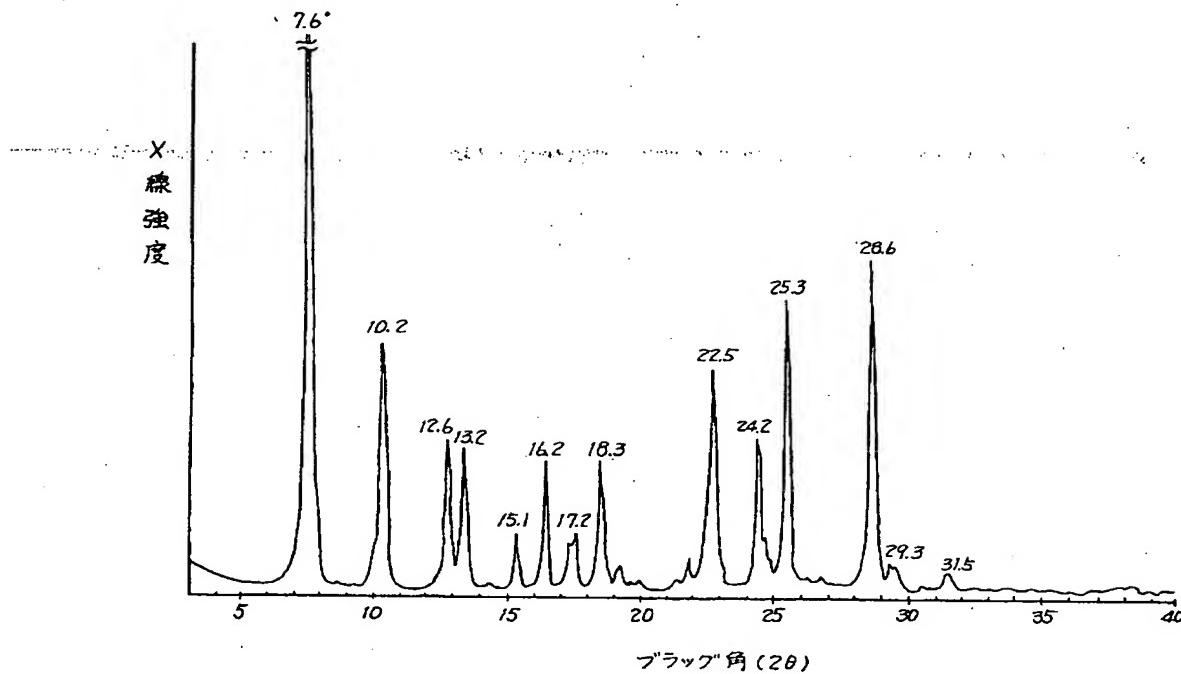
第10図



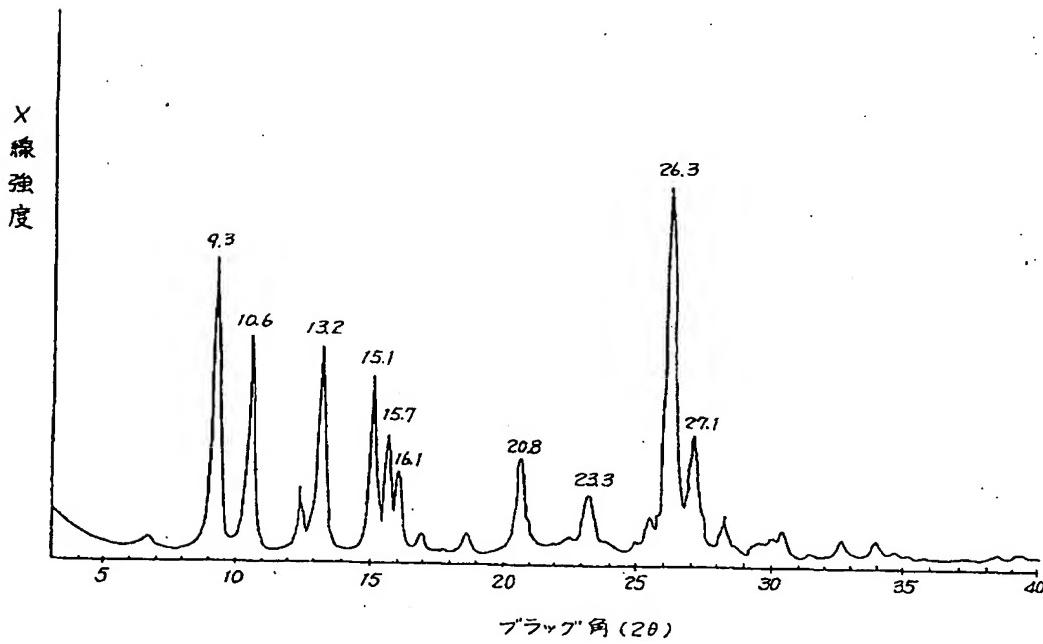
(18)

特開平 3-128973(16)

第 11 図



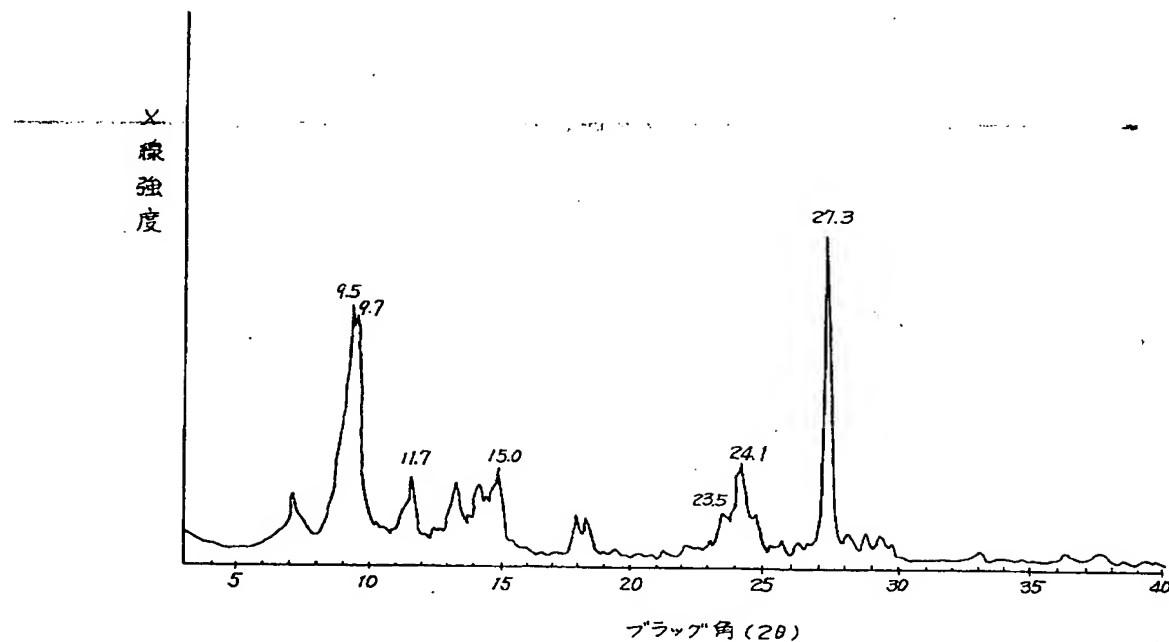
第 12 図



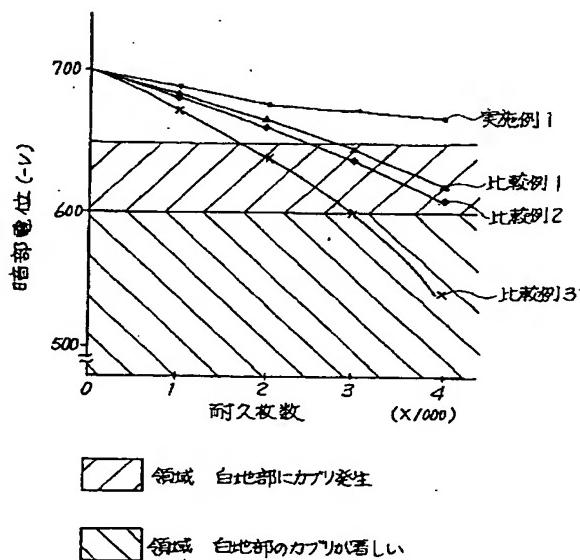
(19)

特開平3-128973(17)

第13図



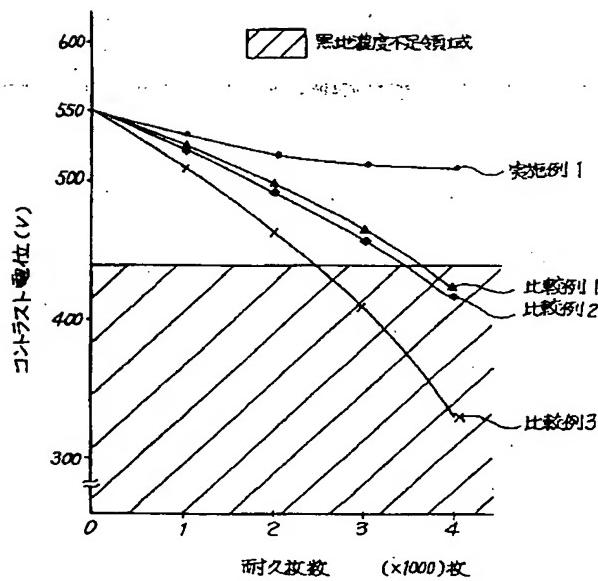
第14図



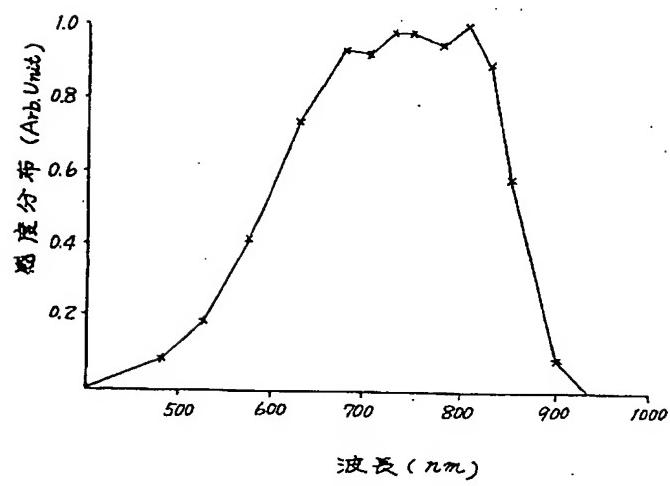
(20)

特開平3-128973(18)

第15図



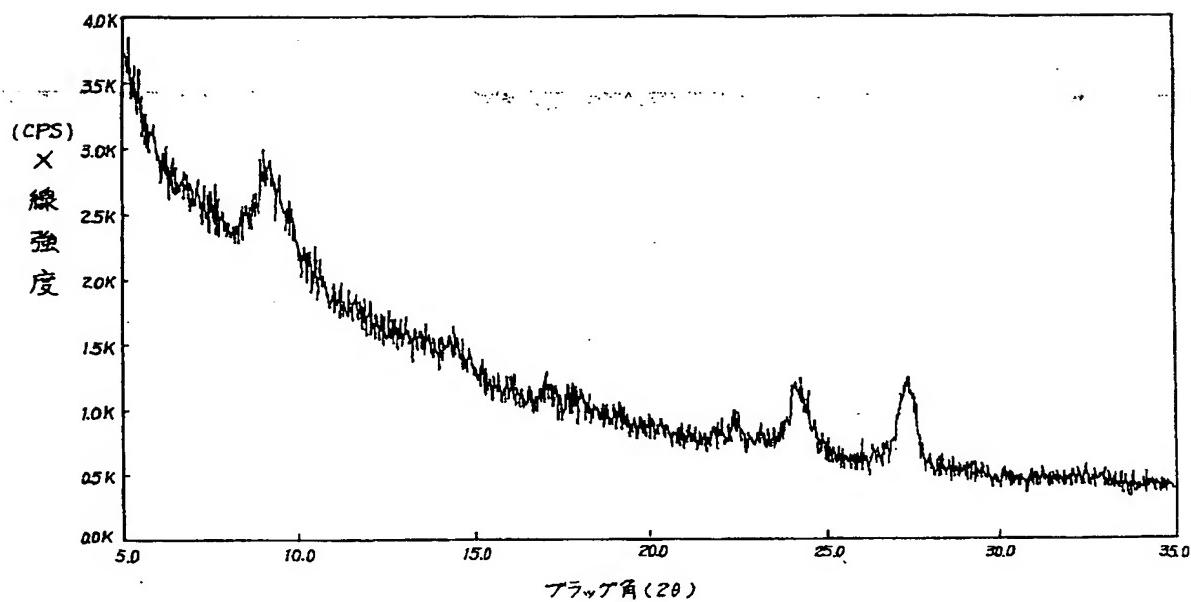
第16図



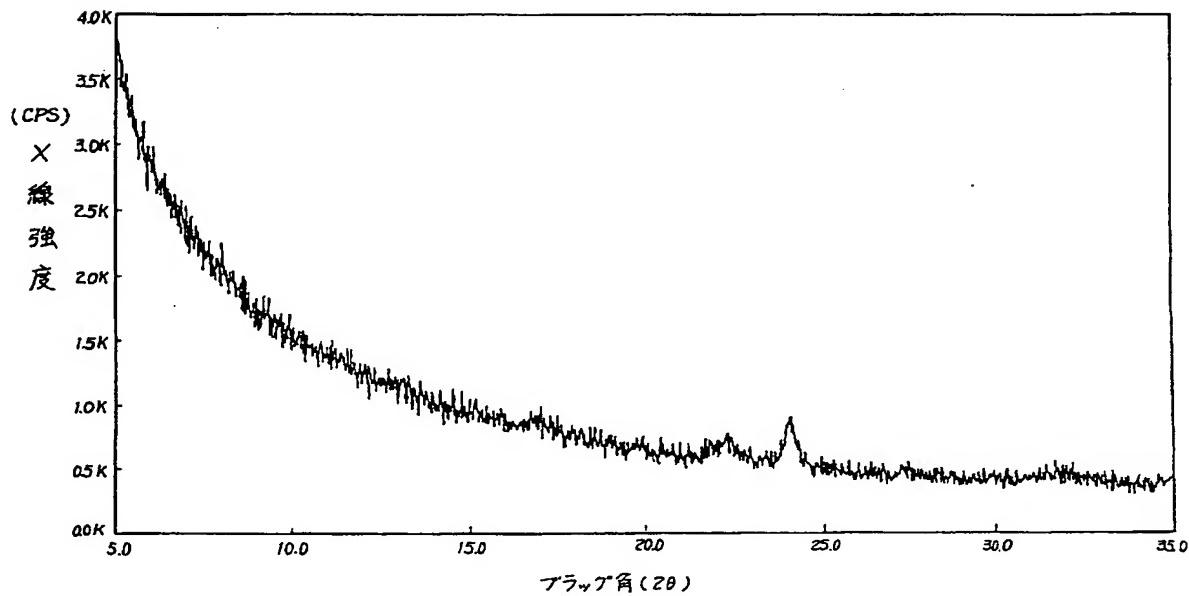
(21)

特開平3-128973(19)

第17図



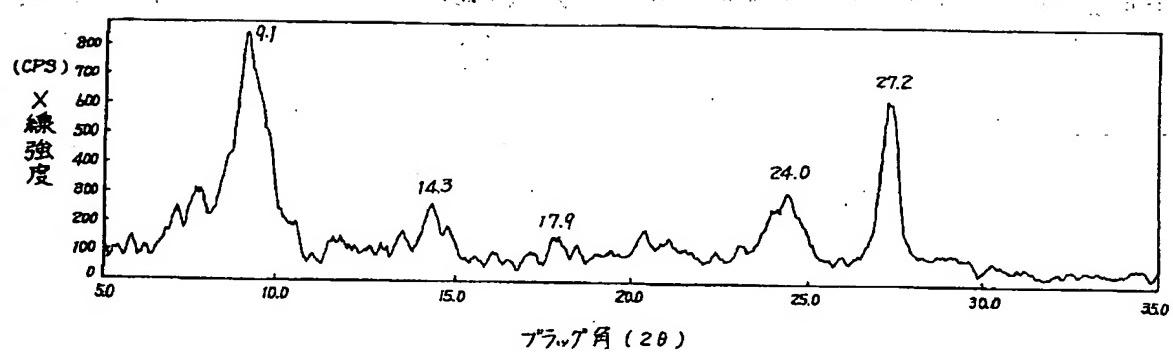
第18図



(22)

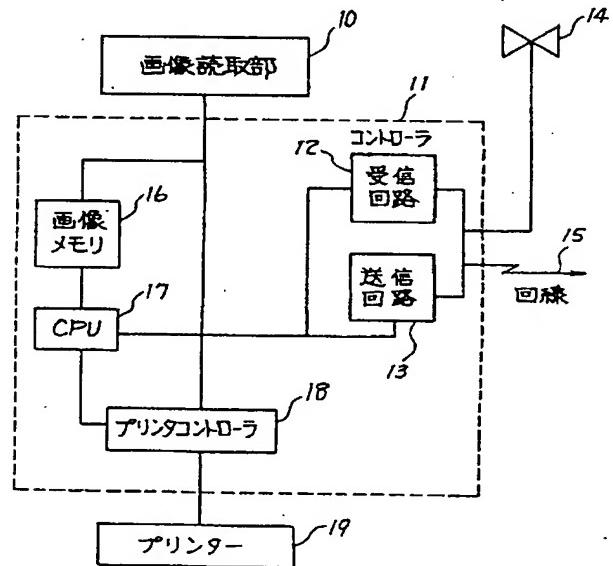
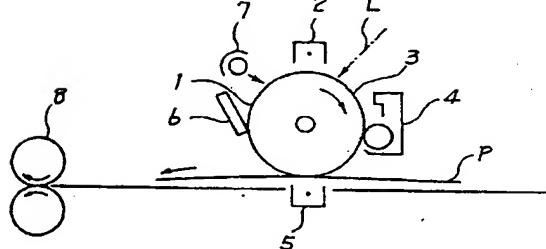
特開平3-128973(20)

第19図



第21図

第20図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)